

## ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОКАЛЬЦИЙСОДЕЖАЩЕГО ПИГМЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО $\text{H}_3\text{PO}_4$

Железооксидные пигменты и пигменты-наполнители являются одними из наиболее широко и давно используемых человеком, благодаря богатой цветовой палитре, светостойкости, низкой токсичности, химической стабильности. Основой железооксидных пигментных материалов являются мелкодисперсные оксиды и гидроксиды двух- и трехвалентного железа.

Модифицирование пигментных материалов широко применяется для повышения их качества, в частности, чистоты и яркости цвета, кроющей и красящей способности. В качестве модифицирующих добавок используют различные соединения: кислоты, соли, гидратированные оксиды металлов, поверхностно-активные полимеры различной природы. В частности, известна оригинальная технология производства композиционных пигментов-наполнителей для окрашивания силикатного кирпича [1]. Особого внимания заслуживают фосфорсодержащие соединения, придающие пигментным материалам яркость оттенков цвета.

Целью данной работы являлось исследование процесса получения железокальциевого пигмента-наполнителя, модифицированного ортофосфорной кислотой.

Железокальциевый пигмент получали щелочной конверсией железного купороса в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  как описано в работе [2]. Способ получения включает следующие стадии: 1) смешение  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с мелом, водой и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2) окисление железосодержащей фазы микроволновой обработкой в СВЧ-печи; 3) обработка образовавшейся массы в планетарной мельнице; 4) классификация на сите размером 0,056 мкм; 5) переработка в муфельной печи. Мольное соотношение  $\text{FeSO}_4 : \text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O} : \text{CaCO}_3$  составляло 1,06 и 0,93, соответственно. Массовую долю вводимой 45%-ной термической ортофосфорной кислоты варьировали в пределах 2,0 – 6,0 % от массы железного купороса. Микроволновую обработку проводили при мощности излучения 70 Вт в течении 3 – 5 часов. Термическую обработку осуществляли в муфельной печи, политермическом режиме, интервале температур 100 – 650 °С. Согласно экспериментальным данным, при смешении исходных компонентов образуется пастообразная масса, основными составляющими которых являются  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Фосфорсодержащие соединения, скорее всего, присутствуют в жидкой

фазе в виде акважелезофосфат содержащих комплексных ионов. Показано, что протекание процесса окисления  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  при микроволновой обработке продуктов щелочной конверсии  $FeSO_4$  приводит к образованию сложных по составу железосодержащих фаз, с общей формулой  $[Fe^{2+}_{(6-x)} Fe^{3+}_x (OH)_{12}]^{x+} [(A)_{x/y} \cdot yH_2O]^{x-}$ , где  $x = 0,9 - 4,2$ ; А – анион с зарядом  $n$ ;  $y$  - количество воды, включенное в межслоевое пространство, согласно многочисленным исследованиям. Данные соединения являются нестабильными и легко окисляются до  $\alpha$ - $FeOOH$  или  $\gamma$ - $FeOOH$ . В качестве промежуточной фазы образуется ферригидрид, которое в литературе описано как  $Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ . Формирование указанных фаз происходит при удалении  $H_2O$  из пастообразной массы, в результате чего образуется твердый продукт оранжево-коричневого цвета. Содержание  $H_2O$  в продукте после микроволновой обработки составляет более 20,0 мас. %, железа (II), в пересчете на  $FeO$  – не более 2 мас. %.

На стадии термической обработки происходят процессы дополнительного окисления соединений  $Fe^{2+}$ , дегидратация соединений железа, сульфата кальция, кристаллизации гематита  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ . Согласно рентгенофазовому анализу, кристаллическими фазами продуктов термообработки при 600 – 650 °С являются  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  и  $CaSO_4$ . Фосфорсодержащие фазы рентгенографически не идентифицируются, что может быть связано с их небольшим количеством, слабой окристаллизованностью при заданной температуре или внедрением фосфат-иона в решетку образующихся кристаллических соединений. Несмотря на это, модифицированные  $H_3PO_4$  железо-кальцийсодержащие соединения имеют несколько отличный цветовой фон по сравнению с железокальциевыми пигментами, полученными в системе  $FeSO_4 - CaCO_3 - H_2O - O_2$ . Показано, что фосфатсодержащие пигменты-наполнители, хромофором в которых является  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , а наполнителем –  $CaSO_4$ , характеризуются наличием ярко выраженного темно-коричневого оттенка, укрывистостью 8-12 г/м<sup>2</sup> и представляют несомненный интерес для окрашивания строительных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Применение модифицированных пигментов и сухих суспензий на их основе при производстве окрашенного силикатного кирпича / С. В. Дугуев, В. Б. Иванова // Научно-технический и производственный журнал. Декабрь 2014.
2. Получение железокальцийсодержащих пигментных материалов для окрашивания строительных изделий / Л.С. Ещенко, А.А. Мечай, Е.И. Барановская, Э.И. Вечерская // материалы Международной научно-технической конференции, Минск, БГТУ, 3 декабря 2020.